

0801

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-54716

(43) 公開日 平成5年(1993)3月5日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01B 1/22		A 7244-5G		
C09D 5/24	PQW	7211-4J		
H05K 1/09		A 8727-4E		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全4頁)

(21) 出願番号	特願平3-240224	(71) 出願人	000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月28日	(72) 発明者	橋詰 真二 千葉県船橋市薬園台6-17-30
		(72) 発明者	高橋 勝美 千葉県松戸市上矢切1133-29
		(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 導電性薄膜形成用銀ペースト

(57) 【要約】

【構成】 従来の導電性薄膜形成用銀ペーストの成分に加えて、有機ニッケル化合物、たとえば2-エチルヘキサン酸ニッケルを含有してなる導電性薄膜形成用銀ペースト。

【効果】 本発明の銀ペーストは、繰り返し焼成したときのシート抵抗値の変化率が小さい導電性薄膜、たとえば導電性薄膜回路を与える。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機銀化合物、有機ニッケル化合物、膜形成安定化物質、有機バインダーおよび溶剤を含有してなる導電性薄膜形成用銀ペースト。

【請求項 2】 有機銀化合物の含有量が、銀の重量に換算してかつ上記導電性薄膜形成用銀ペーストの全重量を基準として 5 ～ 40 重量%である請求項 1 記載の銀ペースト。

【請求項 3】 有機ニッケル化合物の含有量が、ニッケルの重量に換算してかつ上記導電性薄膜形成用銀ペーストの全重量を基準として 0.1 ～ 5 重量%である請求項 1 または 2 記載の銀ペースト。

【請求項 4】 膜形成安定化物質が、ロジウム、金、パラジウムおよび白金よりなる群から選ばれた一種または一種以上の金属の有機金属化合物である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の銀ペースト。

【請求項 5】 珪素、ホウ素、鉛、ビスマス、バナジウム、マグネシウム、アルミニウムおよびジルコニウムよりなる群から選ばれた一種または一種以上の金属の有機金属化合物を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の銀ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガラス、セラミック基板などの上に銀を主成分とする導電性薄膜、とくに導電性薄膜回路を形成するための、有機銀化合物および有機ニッケル化合物を含有する導電性薄膜形成用銀ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の銀粉を用いた導電性厚膜形成用銀ペーストでは、膜厚が 5 ミクロン以下の導電性薄膜回路を形成することは困難である。これに対して有機銀化合物を含有する導電性薄膜形成用銀ペーストを用いると、膜厚が 5 ミクロン以下の導電性薄膜回路を容易に得ることができる。

【0003】 しかしながら、従来の導電性薄膜形成用銀ペーストでは、ガラス、セラミック基板などの上に印刷・塗布、乾燥、焼成し、導電性薄膜、たとえば導電性薄膜回路を形成し、その上に抵抗ペースト、さらにオーバークレーズペースト等を適用しあるいは適用せずに、焼成工程を繰り返していくと、前記の薄膜回路のシート抵抗値が極端に高くなり実質上使用が困難となるという欠点があった。従来の導電性薄膜回路では、薄膜回路を形成している銀の膜厚が非常に薄いために、焼成工程において銀が容易に凝集しはじめ、薄膜回路に細かなクラックが生じ、さらにこのクラックの数が次第に多くなるとおおよびクラックが成長することなどにより、シート抵抗値が高くなるが多かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の有機

2

銀化合物を主成分とする導電性薄膜形成用銀ペーストにおける上記の問題を解決するためになされたものであって、ガラス、セラミック基板などの上に形成された銀の導電性薄膜、たとえば導電性薄膜回路を焼成する工程を繰り返し行っても、シート抵抗値の変化を著しく小さくすることが可能な導電性薄膜形成用銀ペーストを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、有機銀化合物、膜形成安定化物質、有機バインダー及び有機溶剤からなる導電性薄膜形成用銀ペーストに、有機ニッケル化合物を添加すると、焼成工程を繰り返し行っても薄膜回路のシート抵抗値の変化が小さくなることを見だし、本発明を完成させた。

【0006】 有機ニッケル化合物が加えられることにより、焼成後に銀がニッケルとある種の合金を形成し、焼成工程で発生するクラック等を抑止して、シート抵抗値が高くなることを防いでいる。周期律上でニッケルと同一周期でかつ同一族の鉄とコバルトについては、ニッケルの添加にみられたような効果は見いだすことはできなかった。

【0007】 以下、本発明を詳しく説明する。

【0008】 本発明で使用する有機銀化合物の例としては、アセチルアセテート錯塩、炭素数が 4 以上の金属石鹸類、例えば 2-エチルヘキサン酸塩、イソオクタ酸塩、オレイン酸塩、ネオデカン酸塩、ロジン酸塩、重合ロジン酸塩、ナフテン酸塩、硫化バルサム等が挙げられる。脂肪酸の金属石鹸を使用する場合には、その脂肪酸の炭素数が 3 以下の金属石鹸では有機溶剤への相溶性に問題があるので、炭素数 4 以上の脂肪酸の金属石鹸を使用するのがよい。ここで硫化バルサムとは、松脂を硫黄と反応させた物をテルペン系の溶剤に溶解させたものをいう。

【0009】 本発明の導電性薄膜形成用銀ペーストは、有機銀化合物の含有量が、銀の重量に換算して、該銀ペーストの全重量を基準として、5 ～ 40 重量%のものがよい。ここで、銀の含有量が 5 重量%以下の銀ペーストは、得られた導電性薄膜、とくに導電性薄膜回路の膜厚が薄くなりすぎるためにシート抵抗が高くなりすぎてしまうこと、また焼成後の膜の状態もピンホールが多数発生することなどから銀ペーストとして実用性に欠ける。銀の含有量が 40 重量%以上の銀ペーストは、有機銀化合物として銀の含有率の高い化合物を添加しなければならない。しかし、これらの銀の含有率の高い有機銀化合物は、有機溶剤との相溶性が良好とはいえず、また组成的な制約から印刷に適切な銀ペーストとすることができない。

【0010】 本発明で使用する有機ニッケル化合物としては、アセチルアセテート錯塩、炭素数が 4 以上の金属石鹸類、例えば 2-エチルヘキサン酸塩、イソオクタ酸

塩、オレイン酸塩、ネオデカン酸塩、ロジン酸塩、重合ロジン酸塩、ナフテン酸塩、硫化バルサム等が挙げられる。脂肪酸の金属石鹸を使用する場合には、その脂肪酸の炭素数が 3 以下の金属石鹸は有機溶剤への相溶性に問題があるので、炭素数 4 以上の脂肪酸の金属石鹸を使用するのがよい。ここで硫化バルサムとは、松脂を硫黄と反応させた物をテルペン系の溶剤に溶解させたものをいう。

【0011】本発明の導電性薄膜形成用銀ペーストは、有機ニッケル化合物の含有量が、ニッケルの重量に換算して、該銀ペーストの全重量を基準として 0.1 ~ 5 重量%のものがよい。ニッケルの含有量が 0.1 重量%以下では、繰り返し焼成後のシート抵抗値の変化を低減する効果は著しく小さくなる。ニッケルの含有量が 5 重量%以上であると、薄膜回路そのもののシート抵抗値が高くなりすぎて導電性薄膜回路としての機能が失われる。

【0012】本発明で使用する膜形成安定化物質として、ロジウム、金、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属の有機金属化合物が挙げられる。これらの有機金属化合物の例としては、アセチルアセテート錯塩、炭素数が 4 以上の金属石鹸類、例えば 2-エチルヘキサン酸塩、イソ-酪酸塩、オレイン酸塩、ネオデカン酸塩、ロジン酸塩、重合ロジン酸塩、ナフテン酸塩、硫化バルサム等が挙げられる。脂肪酸の炭素数が 3 以下の金属石鹸は有機溶剤への相溶性に問題があるので、炭素数 4 以上の脂肪酸の金属石鹸を使用するのがよい。ここで硫化バルサムとは、松脂を硫黄と反応させた物をテルペン系の溶剤に溶解させたものをいう。膜形成安定化物質は、焼成工程において有機銀化合物が熱分解して金属状の銀が析出するときに導電性薄膜の形成を促進する働きがある。

【0013】また、導電性薄膜形成用銀ペーストの性状を塗布により適切なものとするために、有機バインダーを使用する。

【0014】本発明で使用する有機バインダーとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース類、アクリル-スチレン共重合体などのアクリル系樹脂類、ロジン、アルキッド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0015】本発明で使用する有機溶剤は、相溶性の点から前記のような有機金属化合物と有機バインダーを溶解する能力をもつものであることが好ましい。本発明の銀ペーストを均質な状態にすることにより、良好な塗布特性を得ることができ、さらに塗布焼成後銀を主成分とする導電性薄膜回路として表面が滑らかで均質な薄膜を形成することができる。このような有機溶剤として、例えばテレピン油、テレピネオール、ボルネオール、チキサノール、ジブチルカルビトール、メチルエチルケト

ン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ベンジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、クロロホルム、ブチルセロソルブ、ニトロベンゼン、ジテルペンオキサイド、ミネラルスピリットなどが挙げられる。

【0016】本発明の銀ペーストがガラス、セラミック基板などに対して十分な密着力を有しない場合は、その他の成分を添加して密着力を向上させることができる。その他の成分として、例えば、珪素、ほう素、鉛、ビスマス、バナジウム、マグネシウム、アルミニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種類の金属の有機金属化合物を用途により任意に組み合わせて加えることができる。

【0017】これらの有機金属化合物としては、アセチルアセテート錯塩、アルコキシド、炭素数が 4 以上の金属石鹸類、例えば 2-エチルヘキサン酸塩、イソ-酪酸塩、オレイン酸塩、ネオデカン酸塩、ロジン酸塩、重合ロジン酸塩、ナフテン酸塩、硫化バルサム等が挙げられる。脂肪酸の金属石鹸を使用する場合には、その脂肪酸の炭素数が 3 以下の金属石鹸は有機溶剤への相溶性に問題があるので、炭素数 4 以上の金属石鹸を使用するのがよい。ここで硫化バルサムとは、松脂を硫黄と反応させた物をテルペン系の溶剤に溶解させたものをいう。

【0018】本発明の銀ペーストの印刷塗布には、スクリーン印刷法、パッド印刷法、スプレー法、ディッピング法、スピンコーティング法、筆塗り法などを用いることができる。乾燥はまず室温で 10 ~ 20 分間乾燥し、次いで 120 ~ 200℃で 5 ~ 20 分間加熱乾燥すればよく、焼成は、たとえば大気中でガラス基板の場合には 500 ~ 650℃で、セラミック基板では 550 ~ 850℃で 5 ~ 20 分間保持することにより行ない、薄膜回路を形成することができる。このようにして得られた薄膜回路の膜厚は、塗布の条件などにも依存するが、約 3 ミクロン以下である。

【0019】約 3 ミクロン以上、たとえば約 5 ミクロンの膜厚の薄膜を必要とする場合には、さらに塗布・焼成を繰り返すことにより容易に得ることができる。

【0020】ガラス基板の一例としては、一般的なソーダライム、無アルカリガラス、ほう珪酸ガラス、石英ガラスなどが挙げられ、セラミック基板の一例としてはアルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、グレーズドアルミナなどが挙げられる。

【0021】以下、本発明の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【0022】

【実施例】

実施例 1

有機銀化合物としてネオデカン酸銀（銀含有率 38 重量%）を 67.6 g、有機ニッケル化合物として 2-エチルヘキサン酸ニッケル（ニッケル含有率 17 重量%）を 4.8 g 用意した。これにエチルセルロースを 5 g、硫

化バルサム金（金含有率25重量%）を1g、2-エチルヘキサン酸ロジウム（ロジウム含有率15重量%）を0.1g、溶剤としてターピネオールを21.5g加えてミキサーでよく攪拌した後、3本ロールミルにて印刷可能なペースト状にした。

【0023】これをグレーズドアルミナ基板にスクリーン印刷法により印刷塗布し（ステンレス325メッシュ使用）、これを800℃（10分間保持）で焼成した。焼成後の膜厚は、1.2ミクロンであった。そのときのシート抵抗値は82.7mΩ/□・1μmであった。これを800℃（10分間保持）で3回繰り返し焼成した。そのときのシート抵抗値の変化は-5.6%と小さかった。

【0024】実施例2

有機銀化合物としてネオデカン酸銀（銀含有率38重量%）を67.6g、有機ニッケル化合物として2-エチルヘキサン酸ニッケル（ニッケル含有率17重量%）を4.8g用意した。これにエチルセルロースを5g、硫化バルサム金（金含有率25重量%）を1g、2-エチルヘキサン酸パラジウム（パラジウム含有率15重量%）を7.0g、2-エチルヘキサン酸ロジウム（ロジウム含有率15重量%）を0.1g、溶剤としてターピネオールを14.5g加えてミキサーでよく攪拌した後、3本ロールミルにて印刷可能なペースト状にした。

【0025】これをグレーズドアルミナ基板にスクリーン印刷法により印刷塗布し（ステンレス325メッシュ使用）、これを800℃（10分間保持）で焼成した。焼成後の膜厚は、1.1ミクロンであった。そのときのシート抵抗値は117.0mΩ/□・1μmであった。これを800℃（10分間保持）で3回繰り返し焼成した。そのときのシート抵抗値の変化は-2.6%と小さかった。

【0026】実施例3

有機銀化合物としてネオデカン酸銀（銀含有率38重量%）を71.6g、有機ニッケル化合物として2-エチルヘキサン酸ニッケル（ニッケル含有率17重量%）を3.8g加えた。これにエチルセルロースを5g、硫化バルサム金（金含有率25重量%）を1g、2-エチルヘキサン酸ロジウム（ロジウム含有率15重量%）を0.1g、溶剤としてターピネオールを18.5g加えてミキサーでよく攪拌した後、3本ロールミルにて印刷可能なペースト状にした。

【0027】これをグレーズドアルミナ基板にスクリーン印刷法により印刷塗布し（ステンレス325メッシュ使用）、これを800℃（10分間保持）で焼成した。焼成後の膜厚は、1.1ミクロンであった。そのときのシート抵抗値は64.1mΩ/□・1μmであった。これを800℃（10分間保持）で3回繰り返し焼成した。そのときのシート抵抗値の変化は28.4%と小さ

かった。

【0028】実施例4

有機銀化合物としてネオデカン酸銀（銀含有率38重量%）を67.6g、有機ニッケル化合物として2-エチルヘキサン酸ニッケル（ニッケル含有率17重量%）を4.8g加えた。これにエチルセルロースを5g、硫化バルサム金（金含有率25重量%）を1g、2-エチルヘキサン酸ロジウム（ロジウム含有率15重量%）を0.1g、さらに基板との密着力を増すために珪素としてシリコンベンゾイル/2-エチルヘキソエート（珪素含有率9.4重量%）を0.1g、鉛として2-エチルヘキサン酸鉛（鉛含有率27.9重量%）を0.2g、ホウ素としてボロン-2-エチルヘキサノイル（ホウ素含有率1.5重量%）を0.2g、ビスマスとして2-エチルヘキサン酸ビスマス（ビスマス含有率25.1重量%）を0.2gを加えた。溶剤としてターピネオールを20.8g加えてミキサーでよく攪拌した後、3本ロールミルにて印刷可能なペースト状にした。

【0029】これをグレーズドアルミナ基板にスクリーン印刷法により印刷塗布し（ステンレス325メッシュ使用）、これを800℃（10分間保持）で焼成した。焼成後の膜厚は、1.2ミクロンであった。そのときのシート抵抗値は98.2mΩ/□・1μmであった。これを800℃（10分間保持）で3回繰り返し焼成した。そのときのシート抵抗値の変化は22%と小さかった。

【0030】比較例1（Niなし）、

有機銀化合物としてネオデカン酸銀（銀含有率38重量%）を74.5g、エチルセルロースを5g、硫化バルサム金（金含有率25重量%）を1g、2-エチルヘキサン酸ロジウム（ロジウム含有率15重量%）を0.1g、溶剤としてターピネオールを19.4g加えてミキサーでよく攪拌した後、3本ロールミルにて印刷可能なペースト状にした。

【0031】これをグレーズドアルミナ基板にスクリーン印刷法により印刷塗布し（ステンレス325メッシュ使用）、これを800℃（10分間保持）で焼成した。焼成後の膜厚は、1.0ミクロンであった。そのときのシート抵抗値は114.6mΩ/□・1μmであった。これを800℃（10分間保持）で3回繰り返し焼成した。そのときのシート抵抗値の変化は119%と非常に大きかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の薄膜形成用銀ペーストは、繰り返し焼成を行っても初期のシート抵抗値と比較して、シート抵抗値の変化率が著しく安定している。5ミクロン以下の膜厚の導電性薄膜、とくに導電性薄膜回路を容易に形成する。